

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 36 10704 A 1**

61 Int. Cl. 4:
C 07 C 11/02
C 07 C 7/148
C 07 C 1/20

21 Aktenzeichen: P 36 10 704.2
22 Anmeldetag: 29. 3. 86
43 Offenlegungstag: 8. 10. 87

Patentamt

DE 36 10704 A 1

71 Anmelder:
EC Erdölchemie GmbH, 5000 Köln, DE

74 Vertreter:
Peters, G., Rechtsanwalt, 5090 Leverkusen

72 Erfinder:
Reinhardt, Horst, Dipl.-Ing., 5010 Bergheim, DE;
Schleppinghoff, Bernhard, Dr., 4047 Dormagen, DE

54 Verfahren zur Herstellung von tert.-Olefinen

Tert.-Olefine werden in reiner Form durch Spaltung der zugehörigen tert.-Alkyl-alkylether unter gleichzeitiger Bildung der zugehörigen Alkanole an stark sauren Kationenaustauschern in der H⁺-Form erhalten. Hierbei wird bei erhöhter Temperatur und normalem bis erhöhtem Druck gearbeitet. Das Verfahren wird so durchgeführt, daß der zu spaltende Ether im Gemisch mit Wasser eingesetzt wird. Das Wasser kann in einer Menge von 2-50 Gew.-%, bezogen auf die Menge des zu spaltenden Ethers, eingesetzt werden. Als zu spaltende Ether kommen solche in Frage, denen C₄-C₇-tert.-Olefine und primäre C₁-C₄-Alkanole zugrunde liegen.

DE 36 10704 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von tert-Olefinen durch Spaltung der zugehörigen tert-Alkyl-alkylether unter gleichzeitiger Bildung der zugehörigen Alkanole an stark sauren Kationenaustauschern in der H⁺-Form bei erhöhter Temperatur und normalen bis erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß der tert-Alkyl-alkylether im Gemisch mit Wasser eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser in einer Menge von 2—50 Gew.-% der Menge des tert-Alkyl-alkylethers eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser in einer Menge von 5—25 Gew.-% der Menge des tert-Alkyl-alkylethers eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle der Spaltung von tert-Amyl-methylether Wasser in einer Menge von 5—20 Gew.-% der Menge des tert-Amyl-methylethers eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß tert-Alkyl-alkylether eingesetzt werden, die durch Veretherung von C₄—C₇-tert-Olefinen mit primären C₁—C₄-Alkanolen hergestellt worden sind.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß tert-Alkyl-methylether aus C₄—C₇-tert-Olefinen, bevorzugt Methyl-tert-butylether und/oder tert-Amyl-methylether, eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei 333—400 K, bevorzugt bei 353—393 K, gearbeitet wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei 1—50 bar, bevorzugt 1—10 bar, besonders bevorzugt bei 1—3 bar, gearbeitet wird.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorbelastung eine WHSV (Weight Hourly Space Velocity) von 1—50 kg tert-Alkyl-alkylether pro Stunde und pro Liter Kationenaustauscher, bevorzugt eine WHSV = 2—20, besonders bevorzugt eine WHSV = 3—10 eingestellt wird.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der Gasphase oder Flüssigphase, bevorzugt in der Gasphase, gearbeitet wird.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von tert-Olefinen in reiner Form durch Spaltung der entsprechenden tert-Alkyl-alkylether an stark sauren Kationenaustauschern in der H⁺-Form.

Tert-Olefine sind wichtige Vorprodukte für Oligomere, beispielsweise als Lösungs- oder Schmiermittel, für Polymere und Copolymere oder für höherwertige Chemikalien, wie Pinacolin, Neocarbonsäure, Isopren und andere.

Tert-Olefine fallen in roher Form beispielsweise bei der thermischen oder katalytischen Crackung von Leichtbenzin, Naphtha und anderen geeigneten Ausgangsmaterialien oder bei deren Dehydrierung und/oder Isomerisierung an; sie liegen hierbei meist im Gemisch mit einer Vielzahl gesättigter und ungesättigter Begleitstoffe vor, deren destillative Trennung schwierig und kostspielig ist, da von Destillatschnitten ausgegangen wird, die ähnlich siedende Stoffe mit gleicher oder benachbarter Zahl an C-Atomen enthalten. Die Isolierung der tert-Olefine wird daher im allgemeinen über eine selektive Umsetzung, Abtrennung des Umsetzungsproduktes und Zersetzung der abgetrennten reinen Umsetzungsprodukte vorgenommen. Während früher die selektive Veresterung mit Schwefelsäure und Zersetzung der gebildeten Ester angewandt wurde, wird in jüngerer Zeit zur Vermeidung der korrosiven Schwefelsäure die selektive Veretherung der tert-Olefine mit Alkanolen an sauren Kationenaustauschern bevorzugt. Die gebildeten tert-Alkyl-alkylether können durch bekannte Methoden (Destillation, Azeotropdestillation, Extraktivdestillation u. a.) von den Begleitstoffen der tert-Olefine abgetrennt und rein erhalten werden. Die tert-Alkylalkylether können sodann wieder in die zugrunde liegenden tert-Olefine und Alkanole gespalten werden; die Abtrennung der so hergestellten tert-Olefine von den Alkanolen und restlichem Ether bereitet keine Schwierigkeiten. Die Spaltung der Ether wird an geeigneten Katalysatoren bei Temperaturen vorgenommen, die höher sind als die zur Bildung der Ether erforderlichen Temperaturen.

Für die Etherspaltung sind bisher vorwiegend mineralische Katalysatoren vorgeschlagen worden, wie Kieselsäuren oder Aluminiumoxide mit großer Oberfläche, Silico-Aluminate, Mordenite, Zeolithe, Oxide anderer Elemente, Phosphorsäure oder sauer reagierende Salze. Die mineralischen Katalysatoren werden bei stärker erhöhten Temperaturen bis hin zu 673 K betrieben. Hierbei fallen jedoch unerwünschte Nebenprodukte an, insbesondere die Dialkylether aus den bei der Spaltung entstehenden Alkanolen. Diese Bildung der Dialkylether wird mit steigender Temperatur immer stärker und nimmt damit den zugrunde liegenden Alkanol, der im Gesamtverfahren der Veretherung/Etherspaltung recycelt werden soll, aus dem Kreislauf und kompliziert zusätzliche die Aufarbeitung. Andererseits muß im allgemeinen eine Temperatursteigerung vorgenommen werden, um den Katalysator ausreichend zu aktivieren und um einen genügenden Wärmefluß für die endotherme Etherspaltung zu erreichen. Durch das bei der Bildung der Dialkylether entstehende Wasser wird andererseits die Gefahr der Hydratisierung des zu gewinnenden tert-Olefins stärker, wobei neben den Verlusten an Alkanol auch Verluste an diesem tert-Olefin auftreten oder eine nachgeschaltete Dehydratisierung der gebildeten tert-Alkanole vorgesehen werden muß.

Trotz der Gefahr der Hydratisierung der tert-Olefine hat man die Etherspaltung in Gegenwart von Wasser vorgenommen, um die hauptsächlich auftretende unerwünschte Bildung der Dialkylether zu beherrschen (GB 11 76 620; DE-OS 31 42 461). Dieser Zusatz von Wasser bot sich auch deshalb an, weil bei den zum Betrieb der mineralischen Katalysatoren nötigen höheren Reaktionstemperaturen die ebenfalls unerwünschte Hydratisie-

zung der tert.-Olefine noch nicht zu stark in den Vordergrund tritt.

Zur Spaltung der tert.-Alkyl-alkylether sind jedoch bereits auch saure Kationenaustauscher in der H^+ -Form vorgeschlagen worden (DE-AS 12 16 856; US 44 47 668). Hierbei werden Reaktionstemperaturen von 333—393 K angewandt. Auch an sauren Kationenaustauschern lassen sich jedoch die unerwünschten Dialkylether als Nebenprodukte nicht vermeiden; weitere unerwünschte Nebenprodukte sind die Oligomeren der entstehenden tert.-Olefine. Erhöht man die Reaktionstemperatur, um den Umsatz der zu spaltenden tert.-Alkyl-alkylether zu erhöhen, steigt auch die Bildung der genannten Nebenprodukte. An sauren Kationenaustauschern sind daher entweder bei höheren Temperaturen niedrigere Selektivitäten oder bei niedrigeren Temperaturen geringere Umsätze erreicht worden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß es auch bei Verwendung von sauren Kationenaustauschern in der H^+ -Form zur Spaltung von tert.-Alkyl-alkylethern möglich ist, in Gegenwart von Wasser zu arbeiten, ohne daß die befürchtete Sättigung des Kationenaustauschers mit Wasser eintritt, die zu einer verstärkten Bildung des korrespondierenden tert.-Alkanols führen würde. Durch den erfindungsgemäßen Zusatz von Wasser während der Etherspaltung wird die Bildung der unerwünschten Nebenprodukte, nämlich des Dialkylethers und der Oligomeren der tert.-Olefine unterdrückt. Weiterhin kann mit Hilfe des erfindungsgemäßen Wasserzusatzes ein großer Teil der für die endotherme Etherspaltung erforderliche Reaktionswärme in den Reaktionsraum eingebracht werden. Hierdurch können die sonst erforderlichen Maßnahmen zur Wärmeübertragung, wie die Benutzung von Röhrenreaktoren anstelle von Schachtreaktoren, die Ausbildung von Rippen auf der Innenseite der mit dem Kationenaustauscher gefüllten Rohre oder die Ausbildung von Wärme übertragenden Zwischenlagen von Inertmaterialien (beispielsweise Kugeln oder andere Formteile aus Stahl, Al_2O_3 oder Keramik) zwischen den Kationenaustauscheralagen, gegebenenfalls als kontinuierliche Mischung von Kationenaustauscher und Inertmaterial, wirkungsvoll unterstützt werden, vereinfacht werden oder sogar ganz entfallen. Ein noch weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die leichtere Abtrennbarkeit des entstehenden tert.-Olefins vom Alkanol, das sich gemeinsam mit dem zugesetzten Wasser in einer besonderen Phase absetzt. Eine eventuell dennoch erforderliche Wasserwäsche des erhaltenen tert.-Olefins ist danach stark vereinfacht; in vielen Fällen kann sie jedoch vollständig entfallen.

Es wurde demnach ein Verfahren zur Herstellung von tert.-Olefinen durch Spaltung der zugehörigen tert.-Alkyl-alkylether unter gleichzeitiger Bildung der zugehörigen Alkanole an stark sauren Kationenaustauschern in der H^+ -Form bei erhöhter Temperatur und normalem bis erhöhtem Druck gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der tert.-Alkyl-alkylether im Gemisch mit Wasser eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäß zugesetzte Menge an Wasser beträgt beispielsweise 2—50 Gew.-%, bevorzugt 5—40 Gew.-%, der Menge des eingesetzten tert.-Alkyl-alkylethers. Im Falle der Spaltung des tert.-Amyl-methylethers hat sich eine Menge von 5—20 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Menge des Ethers, als besonders günstig erwiesen.

In völlig überraschender Weise hat sich sogar gezeigt, daß trotz des erfindungsgemäßen Zusatzes von Wasser tert.-Alkanol, das sich bei der Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden tert.-Alkyl-alkylether mitgebildet hatte, teilweise wieder in tert.-Olefin und Wasser zurückgespalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei vorteilhaft niedrigen Reaktionstemperaturen von 333—400 K, bevorzugt 353—393 K, bei vorteilhaft niedrigen Drucken, beispielsweise 1—50 bar, bevorzugt 1—10 bar, besonders bevorzugt 1—3 bar und vorteilhaft hohen Katalysatorbelastungen (WHSV = Weight Hourly Space Velocity) von 1—50, bevorzugt 2—20, besonders bevorzugt 3—10 kg zu spaltendem Ether pro Stunde und pro Liter Kationenaustauscher durchgeführt.

Zusätzlich können im erfindungsgemäßen Verfahren die bereits obengenannten Maßnahmen zur Verbesserung des Wärmefflusses angewandt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der Gasphase oder in der Flüssigphase, bevorzugt in der Gasphase, durchgeführt werden. Wird in der Gasphase gearbeitet, ergibt sich der weitere Vorteil, daß der in den Reaktor eingeführte Wasserdampf, sofern man ihn kondensieren läßt, einen Beitrag zum Wärmehaushalt der endothermen Etherspaltung leistet.

Erfindungsgemäß können hohe Spaltumsätze bei hoher Selektivität zum gewünschten tert.-Olefin, die vielfach über 99% beträgt, erreicht werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen tert.-Olefine und Alkanole können in grundsätzlich bekannter Weise destillativ bzw. durch Teilkondensation der Alkanole getrennt werden. Es kann auch eine vollständige Kondensation unter Ausbildung von 2 Phasen durchgeführt werden. In allen Fällen hat das hierbei erhältliche tert.-Olefin durch den erfindungsgemäßen H_2O -Zusatz einen verringerten Alkanolgehalt, vergleichen mit anderen Verfahren zur Etherspaltung; eine vorgesehene Phasentrennung von tert.-Olefin und Alkanol erfolgt schneller und vollständiger.

Eine etwa erforderliche weitere Senkung des Alkanolgehalts im tert.-Olefin kann beispielsweise durch eine nachgeschaltete Wasserwäsche erfolgen.

tert.-Alkyl-alkylether für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche, denen primäre Alkohole mit 1—4 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, besonders bevorzugt Methyl, und tert.-Olefine mit 4—7 C-Atomen, wie i-Buten, i-Amylene, i-Hexene oder i-Heptene, bevorzugt i-Buten oder i-Amylene, zugrunde liegen.

Beispielsweise seien folgende Ether genannt: Methyl-tert.-butylether (MTBE), Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n-Butyl-tert.-butylether, tert.-Amyl-methylether (TAME), tert.-Amyl-ethylether, tert.-Amyl-propylether, tert.-Amyl-n-butylether, Methyl-tert.-hexylether, Methyl-tert.-heptylether. Zur Herstellung besonders reiner tert.-Olefine können die genannten tert.-Alkyl-alkylether nach ihrer Bildung und vor dem Einsatz in die Etherspaltung destillativ abgetrennt und gereinigt werden. Die Spaltprodukte sind die obengenannten zugrunde liegenden tert.-Olefine und die ebenfalls obengenannten Alkanole.

Als stark saure Kationenaustauscher können alle bekannten Typen, wie sulfonierte Phenol-Formaldehyd-Har-

ze, sulfonierte Cumaron-Inden-Kondensationsprodukte, sulfonierte Polystyrole, sulfonierte Styrol-Divinylbenzol-Harze usw. eingesetzt werden; sie werden erfindungsgemäß in ihrer H^+ -Form eingesetzt.

In bevorzugter Weise werden erfindungsgemäß sulfonierte Styrol-Divinylbenzol-Harze mit einem Vernetzungsgrad (Gehalt an Divinylbenzol) von 2–65%, bevorzugt 8–25%, eingesetzt.

5 Als besonders günstig hat sich der Einsatz von bisher noch nicht veröffentlichten, mit SiO_2 modifizierten sulfonierten Styrol-Divinylbenzol-Kationenaustauschern erwiesen. Solche Kationenaustauscher haben einen SiO_2 -Gehalt von 0,1–10 Gew.-%, bevorzugt 0,3–3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des SiO_2 -haltigen Kationenaustauschers. Für das erfindungsgemäße Verfahren werden auch diese SiO_2 -modifizierten Kationenaustauscher in der H^+ -Form eingesetzt.

10 Solche SiO_2 -modifizierten Kationenaustauscher sind beispielsweise herstellbar durch Tränken des Kationenaustauschers in seiner Alkaliform mit wäßrigen Alkalisilikatlösungen bzw. mit wässrigen Alkylammoniumsilikatlösungen (bevorzugt quartäre Alkylammoniumsilikate) und anschließender Ausfällung des SiO_2 mit Mineralsäure unter gleichzeitiger Überführung des Kationenaustauschers in die H^+ -Form.

15 Als Alkaliform des Kationenaustauschers sei seine Na^+ - bzw. K^+ -Form genannt. Die wasserfeuchte Alkaliform des Kationenaustauschers wird mit wäßriger Alkalisilikatlösung, beispielsweise Natrium- oder Kalium-Wasserglaslösung oder (quart.)Alkylammoniumsilikatlösung, von 1–20 Gew.-%, bevorzugt 5–15 Gew.-% Alkalisilikat in der Gesamtlösung, versetzt. Die Einwirkungszeit der Wasserglaslösung auf den Kationenaustauscher beträgt beispielsweise 1–1000 Stunden, bevorzugt 50–200 Stunden. Nach dieser Einwirkungszeit wird der getränkte Kationenaustauscher von der überschüssigen Wasserglaslösung abgetrennt und anschließend mit verdünnter Mineralsäure, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, behandelt. Die
20 Konzentration der verwendeten Mineralsäure beträgt beispielsweise 2–10 Gew.-%.

Für den Fall, daß die bei einer einmaligen Tränkung des Kationenaustauschers mit Wasserglaslösung oder (quart.)Alkylammoniumsilikatlösung erreichten SiO_2 -Gehalte nicht ausreichen, kann diese Behandlung, gegebenenfalls mehrfach, wiederholt werden. Die Einwirkung der Alkali-/-(quart.)Alkylammoniumwasserglaslösung erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen von 293–303 K, kann aber durchaus im Temperaturbereich von
25 283–373 K erfolgen. Im Anschluß an die letzte Behandlung mit Mineralsäure wird der Kationenaustauscher neutral gewaschen. Danach kann er mit Methanol entwässert und sodann nach Trocknung zur Spaltung der tert.-Alkyl-alkylether eingesetzt werden. Der Kationenaustauscher kann jedoch auch methanol-feucht eingesetzt werden, insbesondere wenn Methanol bei der Etherspaltung auftritt. Schließlich kann der neutral gewaschene Kationenaustauscher auch wasserfeucht eingesetzt werden und im Reaktor für die Etherspaltung auf den
30 H_2O -Gehalt getrocknet werden, der sich auch infolge des erfindungsgemäßen H_2O -Zusatzes einstellt.

Eine Variante zur beschriebenen Behandlung des Kationenaustauschers mit Wasserglaslösung besteht darin, daß man den Kationenaustauscher in der Alkaliform zunächst in einem polaren, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel quellen läßt und anschließend die Wasserglaslösung zugibt. In einer weiteren Variante kann
35 die Quellung des Kationenaustauschers mit dem polaren, mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel und die Einwirkung der Wasserglaslösung auch gleichzeitig erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise mehrwertige Alkohole, wie Glykole und Glycerin, Aceton, Methyl-ethylketon und andere.

Die SiO_2 -Modifizierung erfolgt bevorzugt unter der Verwendung von Glykolen und besonders bevorzugt unter der Verwendung von Monoethylenglykol.

40 Beispiele

Beispiel 1 (Herstellung eines SiO_2 -modifizierten Kationenaustauschers)

45 In einem Glasrohr von 25 ml Durchmesser und einem Volumen von etwa 500 ml mit einer eingeschmolzenen Glasfritte wurden 250 ml sulfoniertes Styrol-Divinylbenzol-Harz (Lewatit SPC 118 der Fa. Bayer) wasserfeucht eingefüllt und zunächst mit Methanol und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das so vorgereinigte Kationenaustauscherharz mit 5 kg einer 4%igen Natronlauge in die Na^+ -Form übergeführt, wofür etwa 2 Stunden benötigt wurden. Nach der Abtrennung der Natronlauge wurde das Kationenaustauscherharz mit 255 g einer 10%igen wäßrigen Natriumsilikatlösung (Natronwasserglas) in ein geschlossenes Gefäß gegeben und dort während 120 Stunden bei etwa 25°C belassen. Nach der Abtrennung der Natriumsilikatlösung wurde das Kationenaustauscherharz in dem oben beschriebenen Glasrohr mit 250 ml destilliertem Wasser abgespült, anschließend mit 750 ml einer 4%igen Salzsäure in die H^+ -Form übergeführt und mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Der so hergestellte Katalysator kann wasserfeucht, methanol-
55 feucht oder in getrockneter Form für die folgenden Beispiele eingesetzt werden. Der Gehalt an SiO_2 betrug 0,46 Gew.-%.

Beispiel 2

60 Zur Herstellung eines SiO_2 -modifizierten Kationenaustauschers in Gegenwart eines polaren, mit Wasser mischbaren Lösungsmittels wurde folgende Arbeitsweise durchgeführt: Der in Beispiel 1 verwendete Kationenaustauscher wurde wie in Beispiel 1 mit Methanol, destilliertem Wasser und Natronlauge vorbehandelt. 250 ml des so vorbehandelten Kationenaustauschers wurden mit 750 ml einer Lösung aus 375 ml Monoethylenglykol und 375 ml einer 10%igen wäßrigen Natriumsilikatlösung in ein geschlossenes Gefäß gegeben und dort 120
65 Stunden belassen. Nach dem Abtrennen des Kationenaustauschers wurde dieser in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise mit 250 ml destilliertem Wasser abgespült und mit 750 ml einer 4%igen Salzsäure in die H^+ -Form übergeführt und anschließend mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Auch dieser Katalysator kann wasserfeucht, methanolfeucht oder in getrockneter Form verwendet werden. Der SiO_2 -Gehalt betrug

1,4 Gew.-%.

Beispiele 3—9

Zur Durchführung der Beispiele wurde die in der beigefügten Zeichnung dargestellte Apparatur benutzt. Hierin bedeuten (1) einen Vorwärmer bzw. Verdampfer, (2) einen mit einem stark sauren Kationenaustauscher gefüllten Spaltreaktor, (3) eine gekühlte und entlüftete Vorlage, (4) eine Laborpumpe als Dosiereinrichtung für den zu spaltenden tert-Alkyl-alkylether, (5) eine Laborpumpe als Dosiereinrichtung für das zuzusetzende Wasser, (6) durch Thermostaten in ihrer Temperatur einstellbare Wärmeträgerströme, (7) Temperaturmeßstellen, (8) ein Druckhalteventil und (9) eine Einrichtung zum Messen des Reaktionsdruckes, die über einen Regelkreis auf (8) einwirkt. (2) ist ein Doppelmantelreaktor aus Edelstahl mit einem inneren Durchmesser von 25 mm und einer Länge von 350 mm. Das in (3) kondensierte Reaktionsgemisch trennte sich in zwei Phasen, die voneinander getrennt, gewogen und analysiert wurden.

Die Beispiele 3—5 sind Vergleichsbeispiele (ohne Zusatz von Wasser), und die Beispiele 6—9 sind Erfindungsbeispiele (erfindungsgemäßer Zusatz von Wasser). Hierbei wurde in den Beispielen 6 und 7 und im Vergleichsbeispiel 5 ein gemäß Beispiel 1 eingesetzter SiO_2 -modifizierter Kationenaustauscher eingesetzt, während in den Beispielen 8 und 9 ein Kationenaustauscher eingesetzt wurde, der dem in Beispiel 1 hergestellten SiO_2 -modifizierten Kationenaustauscher zugrunde liegt (d. h. ohne diese SiO_2 -Modifizierung).

Der in den Beispielen 3—9 eingesetzte zu spaltende tert-Amyl-methylether (TAME) hatte folgende Zusammensetzung:

tert.-Amyl-methylether (TAME)	98,0 Gew.-%
tert.-Amylalkohol (TAA)	0,9 Gew.-%
tertiäre C ₇ -Ether	0,5 Gew.-%
Methanol	0,1 Gew.-%
Wasser	0,1 Gew.-%
Benzol	0,2 Gew.-%
sonstige Kohlenwasserstoffe	0,2 Gew.-%

Die folgende Tabelle enthält die Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Katalysator, Mengeneinspeisung) und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Aus den Gewichtsprozent-Angaben der Reaktionsprodukte wurden Umsatz, Ausbeute und Selektivität wie folgt berechnet:

Umsatz von TAME:

$$\frac{A - B}{A} \cdot 100 (\%)$$

Ausbeute an Methylbutenen:

$$\frac{C \cdot [\text{TAME}]}{A \cdot [\text{Methylbuten}]} \cdot 100 (\%)$$

Selektivität der Reaktion TAME → Methylbutene:

$$\frac{C \cdot [\text{TAME}]}{(A - B) \cdot [\text{Methylbuten}]} \cdot 100 (\%)$$

Hierin bedeuten

A = Menge an TAME im Einsatzprodukt

B = Menge an TAME im Reaktionsprodukt

C = Menge erzeugter Methylbutene im Reaktionsprodukt

[TAME] = Molekulargewicht von TAME

[Methylbuten] = Molekulargewicht der Methylbutene.

Bei der Angabe der Reaktionsprodukte und der durchgeführten Berechnungen wurde das der Reaktion in den Beispielen 6—9 zugesetzte Wasser nicht berücksichtigt; berücksichtigt wurde lediglich die Menge Wasser, die bereits im Einsatzprodukt enthalten war. Bei der Berechnung von Ausbeute und Selektivität aus den analytisch ermittelten Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte ergaben sich rechnerisch teilweise Werte über 100%, die anzeigen, daß auch ein Teil des im Einsatzprodukt vorhandenen TAA dehydratisiert wurde und so zu einer größeren Menge an Methylbutenen führte, als sie aus der Zersetzung von TAME zu erwarten gewesen wäre. Für einen genauen Vergleich eignen sich nur die Beispiele mit gleicher WHSV und gleichem Zusatz an H_2O . Bei allen in der Tabelle angegebenen Beispielen und Vergleichsbeispielen wurde bei ca. 1 bar, einer Reaktortemperatur von 363 K und einer Temperatur von 393 K des verdampften TAME bzw. TAME/ H_2O -Gemisches gearbeitet.

Trotz des Zusatzes von H_2O wird sogar bei höherer WHSV ein Teil des im Einsatzstrom vorhandenen tert.-Amylalkohols zu Methylbutan gespalten.

36 10 704

Tabelle: Spaltung von tert-Amyl-methylether (TAME) an sulfoniertem Styrol-Divinyl-Harz (SPC 118), bzw. am gleichen Harz mit SiO₂-Dotierung (SPC 118/SiO₂)

	3	4	5	6	7	8	9
Reaktionsbedingungen/Beispiele							
Einsatz an TAME (ml/h)	300	600	600	300	600	300	600
WHSV* (g/h · ml)	3,5	7	7	3,5	7	3,5	7
Zusatz an H ₂ O (ml/h)	—	—	—	20	40	20	40
Katalysator	SPC-118	118	118/ SiO ₂	118/ SiO ₂	118/ SiO ₂	118	118
Reaktionsprodukte: alle in Gew.-%							
3-Methylbuten-1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
2-Methylbuten-1	7,5	7,6	8,3	10,1	9,2	10,0	9,0
2-Methylbuten-2	51,6	48,5	52,4	59,1	55,8	58,2	55,0
Dimethylether	0,1	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1
Methanol	26,3	25,4	26,8	28,0	28,4	28,1	28,5
H ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
TAME	13,2	16,7	10,8	1,6	4,3	1,5	5,5
C ₇ -Ether	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,4	0,3
tert-Amylalkohol	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	0,6	0,2	0,5
C ₅ -Oligomere	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,4	< 0,1
Sonstige Kohlenwasserstoffe	0,6	1,0	1,0	0,5	1,0	1,1	1,1
Ergebnisse: alle in %							
Umsatz	86,5	82,9	88,9	98,4	95,6	98,5	94,4
Ausbeute	87,9	83,4	90,3	102,9	96,7	101,1	95,2
Selektivität	101,6	100,5	101,4	104,6	101,1	102,7	100,8
nach vorstehenden Erläuterungen							

*WHSV = Weight Hourly Space Velocity

- Leerseite -

Best Available Copy

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

36 10 704
C 07 C 11/02
29. März 1986
8. Oktober 1987

1/1

